DM 7 Chimie

Lycée Thiers - Physique-Chimie - MPI/MPI*- 2024-2025

Travail demandé à rendre le 21/03/2025

Chaque étudiant rend une copie même s'il n'est pas interdit de chercher les exercices en groupe.

Problème I - Étude de la batterie lithium-ion

Ce sujet est extrait de l'épreuve de physique CCS 2 MPI 2023.

Les batteries Li-ion ont contribué à la révolution des téléphones portables modernes. En effet, celles-ci sont très utilisées dans les téléphones et les ordinateurs portables. Ceci s'explique par leur capacité à délivrer une énergie par unité de masse élevée.

Dans cette partie, l'objectif est de présenter les principes de fonctionnement de base d'une batterie Li-ion, de s'intéresser à la capacité de la pile et aux risques associés à l'utilisation de celle-ci.

La batterie considérée est constituée d'une première électrode de graphite (une structure du carbone constituée de feuillets) contenant du lithium. Les atomes de lithium sont intercalés dans les feuillets de carbone du graphite. Les sites contenant du lithium ont pour formule chimique $LiC_{6\,(s)}$. Lors de la décharge de la batterie, des atomes de lithium sont libérés des sites d'intercalation et s'ionisent en ions Li^+ en libérant un électron. Les ions Li^+ sont alors transférés de la première électrode vers la seconde.

La seconde électrode est constituée d'oxyde de cobalt $CoO_{2\,(s)}$. Lors de la décharge de la batterie, on y observe la formation de sites d'oxyde de cobalt dopés au lithium, de formule chimique $LiCoO_{2\,(s)}$ par transfert d'ions Li^+ captant un électron.

L'électrolyte est constitué de polymères et contient des ions lithium.

Q 27. Écrire les demi-équations électroniques associées à chaque électrode lors de la décharge de la batterie. Identifier la cathode et l'anode de cette pile.

Q 28. Donner l'équation bilan lors du fonctionnement de la batterie en décharge puis en charge. Compléter la figure C du document réponse en indiquant le sens de déplacement des électrons, le sens du courant et le nom des électrodes dans le cas de la décharge.

Q 29. Déterminer la masse minimale de lithium graphite $LiC_{6\,(s)}$ contenue dans la batterie du téléphone dont les propriétés sont fournies dans le tableau 1.

Q 30. Retrouver la valeur de l'énergie massique annoncée pour ce même téléphone. Il s'agit de l'énergie que peut fournir la pile par unité de masse de cette même pile.

Q 31. Écrire l'équation de la réaction pouvant modéliser la transformation chimique qui a lieu si le lithium solide entre en contact avec de l'eau. Cette réaction forme notamment des ions hydroxyde HO^- et on observe un dégagement gazeux que l'on identifiera.

Cette transformation s'accompagne d'une forte libération d'énergie. Ceci justifie l'utilisation d'un électrolyte qui ne contient pas d'eau, mais plutôt un polymère organique.

En dessous de 0 °C et au-dessus de 35 °C, la capacité électrique de l'accumulateur peut fortement être modifiée. De nombreuses études ont été menées à très basse et très haute température afin de mesurer les performances du téléphone.

Q 32. À l'aide des tableaux 1, 2 et 3 et de la figure 11, indiquer les risques ou inconvénients d'utilisation d'un téléphone portable à très haute température et à très basse température.

Tension à vide E_0	3,8 V
Capacité électrique	1440 mA·h
Masse	25 g
Énergie massique	218 W·h·kg^{-1}
Autonomie	8 h

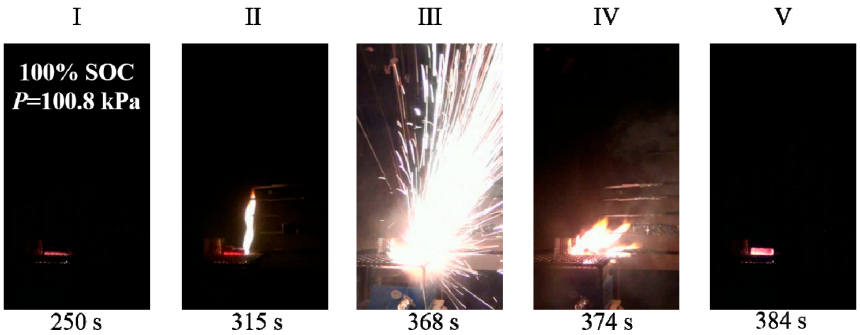
Tableau 1 Propriétés d'une batterie de téléphone portable à température ambiante (d'après Yongquan Sun, Li-ion Batterie Reliability - A Case Study of the Apple iPhone)

Température (°C)	**Capacité électrique (mA·h)**
−40	168
−20	650
−10	1060
0	1345
25	1440
40	1430

Tableau 2 Effet de la basse température sur la capacité électrique (d'après Shuaishuai Lv, The Influence of Temperature on the Capacity of Li)

Température (°C)	**État de l'électrolyte**
−30	liquide
−35	mélange liquide-solide
−40	mélange liquide-solide
−42,5	solide

Tableau 3 Effet de la basse température sur l'électrolyte (d'après Dongxu Ouyang, A Review on the Thermal Hazards of the Lithium-Ion)



La combustion de la batterie (et de ses couches de protection) s'accompagne d'un dégagement de diverses espèces toxiques gazeuses : le fluorure d'hydrogène HF, le chlorure d'hydrogène HCl, le monoxyde de carbone CO, le dioxyde de soufre SO_2, le dihydrogène H_2.

Les gaz HF et HCl, à forte dose inhalée, peuvent être mortels pour l'homme. Le monoxyde de carbone réagit avec l'hémoglobine et peut être lui aussi mortel. Le dihydrogène est hautement réactif et peut mener à une combustion très exothermique ou une explosion.

Figure 11 Effets de la haute température sur des batteries complètement chargées (d'après Dongxu Ouyang, A Review on the Thermal Hazards of the Lithium-Ion)

Données physico-chimiques

Numéro atomique du lithium	$Z = 3$
Masse molaire du lithium	$M_{\mathrm{Li}} = 6{,}9\ \mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$
Masse molaire du carbone	$M_{\mathrm{C}} = 12{,}0\ \mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$
Constante de Faraday	$F = 96\,485\ \mathrm{C{\cdot}mol^{-1}}$
Masse du téléphone portable considéré	$m = 150\ \mathrm{g}$
Potentiel standard du couple $Li^+_{(aq)}/Li_{(s)}$	$E^\circ_1 = -3{,}04\ \mathrm{V}$
Potentiel standard du couple de l'eau $H_2O_{(l)}/H_{2\,(g)}$	$E^\circ_2 = -0{,}83\ \mathrm{V}$

Problème II - Stocker l'énergie électrique

Ce sujet est extrait de l'épreuve de physique e3a MPI 2023.

Disposer de sources mobiles d'énergie, pouvant être rechargées, est un enjeu majeur.

Un des premiers accumulateurs portables disponibles, appelés fréquemment " piles rechargeables ", fut l'accumulateur " nickel-cadmium ", Ni-Cd, qui présente de nombreux avantages. Ce type d'accumulateur est toutefois largement remplacé aujourd'hui par les batteries lithium-ions plus performantes et plus facilement recyclables.

IV. 1 - Etude cristallographique du nickel

Le métal nickel, de symbole Ni, cristallise dans un système cubique de distance caractéristique, appelée le " paramètre de maille ", notée a_c. La distance a_c est déterminée grâce à une technique appelée diffraction de rayons X par le réseau cristallin.

On considère 2 rayons parallèles issus d'une même source monochromatique de longueur d'onde λ. Ils se réfléchissent sur 2 plans atomiques successifs, en faisant un angle θ avec le plan supérieur. Le premier rayon se réfléchit sur le plan supérieur, le second rayon se réfléchit sur le plan suivant. Les rayons émergents peuvent interférer à l'infini (voir figure 13).

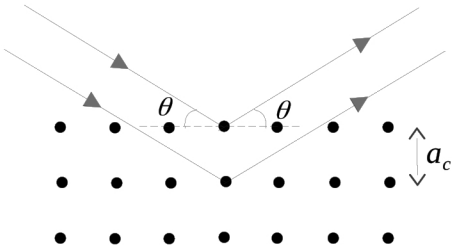


Figure 13 : trajet de 2 rayons qui interfèrent à l'infini

Compte tenu de l'ordre de grandeur du paramètre de maille a_c, on utilise des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 0{,}171$ nm. Ces rayons X sont obtenus par accélération d'électrons.

Les résultats obtenus pour des interférences dans le domaine optique sont valables pour cette expérience. On note s_1 et s_2 les amplitudes des ondes scalaires associées à chaque rayon. Pour un point M quelconque de l'espace dans la zone d'interférences, on pose :

$$s_1(t, M) = s_0 \cos(\omega_1 t - \varphi_1(M)) \text{ et } s_2(t, M) = s_0 \cos(\omega_2 t - \varphi_2(M)).$$

Q37. Justifier que les deux rayons émergents sont associés à des ondes cohérentes et que dans ce cas $\omega_1 = \omega_2 = \omega$.

Q38. Évaluer la différence de marche δ entre les 2 rayons renvoyés dans la direction symétrique θ. Faire clairement apparaitre δ sur un schéma reproduisant la figure 13. En déduire l'expression de $\Delta\varphi(M) = \varphi_2(M) - \varphi_1(M)$ en fonction de δ et de la longueur d'onde λ de la source incidente.

Q39. Établir l'expression de l'intensité lumineuse $I(\theta)$ résultant de l'interférence des deux rayons.

On rappelle que l'intensité I vaut 2 fois la moyenne temporelle de l'amplitude résultante en M.

Q40. En déduire les valeurs de l'angle θ pour lesquelles on observe une intensité maximale. Montrer que l'on peut déduire des mesures de θ la valeur du paramètre de maille a_c.

Q41. Proposer, en s'appuyant sur un schéma clair, un montage d'optique géométrique simple pour observer une figure d'interférences sur un écran. On précisera en particulier le type de lentille(s) éventuellement utilisée(s) et on justifiera les positions relatives de chaque élément.

Q42. Comment s'appelle l'appareil utilisé en travaux pratiques d'optique qui sert à mesurer des angles ?

Q43. Déduire des mesures optiques le paramètre de maille a_c sachant qu'on observe un premier maximum de lumière pour $\theta_1 = 14,0^o$. L'ordre de grandeur obtenu pour la valeur a_c vous semble-t-il correct ? Justifier.

IV. 2 - Accumulateur cadmium-nickel

Parmi les piles rechargeables présentes sur le marché, figurent les accumulateurs Ni-Cd.

Pour tout ce qui suit, la température est constante, égale à $25\,^o$C.

Q44. Écrire pour chaque élément, Ni et Cd, les demi-équations électroniques. Identifier les oxydants et les réducteurs.

Q45. Placer sur une échelle les potentiels standards E° de chaque couple et en déduire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction thermodynamiquent favorisée.

On réalise une pile électrochimique en mettant en contact, grâce à un pont salin, deux demi-piles constituées d'une électrode métallique trempant dans un bécher contenant une solution ionique associée au métal de l'électrode (figure 14).

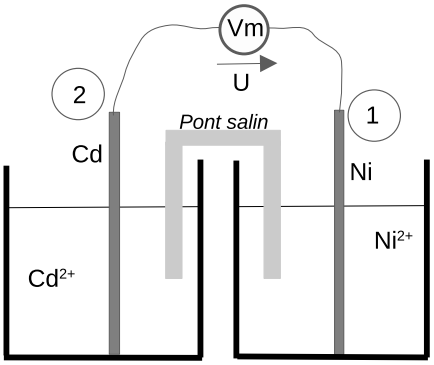


Figure 14 : pile Ni-Cd

La concentration en espèces ioniques est $c_1 = 5,0 \cdot 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la demi-pile associée à Ni et $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la demi-pile associée à Cd. Chaque bécher contient V = 100 mL de solution.

Q46. Dans le cas de la pile Ni-Cd étudiée, calculer les potentiels d'électrode E_1 et E_2, ainsi que la différence de potentiel U mesurée par un volt-mètre idéal lorsque la pile ne débite pas. Préciser le pôle positif et le pôle négatif.

On remplace le voltmètre par une résistance R, à travers laquelle la pile débite avec une intensité électrique i = 50 mA.

Q47. Préciser, en justifiant, le sens de l'intensité i du courant électrique.

Q48. Que valent les potentiels d'électrode quand la pile cesse de débiter ? Quelle est alors la composition de chaque bécher ?

Q49. Évaluer la durée de fonctionnement de la pile.

Dans la pratique, la pile fonctionne en milieu basique. L'équation de la réaction observée s'écrit, sans que soient précisés les nombres stœchiométriques :

$$Ni_2O_3\,(s) + Cd\,(s) + H_2O\,(l) = Ni(OH)_2\,(s) + Cd(OH)_2\,(s)$$

Q50. Définir un milieu basique.

Q51. Déterminer les nombres d'oxydation des éléments Ni et Cd dans les espèces les contenant. En déduire les coefficients stœchiométriques pour ajuster l'équation de la réaction ci-dessus.

Potentiels standard redox

Élément Ni :	Ni^{2+}/Ni : $E_1^o = -0,24$ V
Élément Cd :	Cd^{2+}/Cd : $E_2^o = -0,40$ V

Problème III - Bienvenue dans les Landes !

Ce sujet est extrait de l'épreuve de physique CCIP MPI 2024.

Partie IV - La préparation du pastis landais

À la fois moelleux et parfumé, le pastis landais (ou « pastis bourrit ») est une pâtisserie traditionnelle née au XIXe siècle, très prisée lors des fêtes locales. Il s'agit d'une brioche légère de forme tronconique parsemée de morceaux de sucre concassé (**photo 4**). En patois gascon, « pastis » signifie « gâteau » ou « pâte » et « pastis bourrit » veut dire « gâteau à pâte levée » (cette pâtisserie n'a donc rien à voir avec la célèbre boisson anisée !).

Photo 4 - Le pastis landais

Dans sa recette moderne, on utilise de la levure (ou poudre à lever) dont l'objectif est de libérer du dioxyde de carbone gazeux pour faire gonfler la pâte lors de la cuisson. Une fois la levure

mélangée aux ingrédients et humidifiée, le gaz est obtenu par une réaction acidobasique faisant intervenir l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-.

Soit la composition d'un sachet de 15 g de levure :
* 4 g d'amidon ;
* m_d g de diphosphate disodique $Na_2H_2P_2O_7$ (ou dihydrogénodiphosphate de sodium) ;
* m_b g de bicarbonate de sodium $NaHCO_3$ (ou hydrogénocarbonate de sodium).

L'amidon joue le rôle de stabilisateur pour que les deux composés actifs ne réagissent pas entre eux pendant la durée de stockage du sachet (ce dernier devant être conservé à l'abri de toute trace d'humidité).

Le **tableau 2** donne les noms des ions utiles dans cette partie.

Ions	$H_2P_2O_7^{2-}$	$HP_2O_7^{3-}$	$P_2O_7^{4-}$	HCO_3^-	CO_3^{2-}
nom des ions	dihydrogéno-diphosphate	monohydrogéno-diphosphate	diphosphate	hydrogéno-carbonate	carbonate

Tableau 2 - Noms des ions diphosphates et carbonates

Données à 25 °C :

Couples acido-basiques	$H_2P_2O_7^{2-}$ / $HP_2O_7^{3-}$	$HP_2O_7^{3-}$ / $P_2O_7^{4-}$	$CO_{2,aqueux}$ / HCO_3^-	HCO_3^- / CO_3^{2-}
pKa	$pKa_1 = 6,7$	$pKa_2 = 9,3$	$pKa_3 = 6,3$	$pKa_4 = 10,3$

Tableau 3 - Couples acido-basiques et leur pKa

Équilibre de solubilité du CO_2 dans l'eau et sa constante d'équilibre :

$$CO_2(g) \rightleftarrows CO_{2,aqueux} \qquad K_s = 2,8 \cdot 10^{-2}$$

On donne la réaction d'équilibre entre l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- et l'ion dihydrogénodiphosphate $H_2P_2O_7^{2-}$:

$$H_2P_2O_7^{2-} + HCO_3^- \rightleftarrows CO_2(g) + H_2O + HP_2O_7^{3-} \qquad (1)$$

Q23. En assimilant la réaction dans la pâte à la réaction en solution aqueuse, exprimer en fonction de K_{a1}, K_{a3} et de K_s, la constante d'équilibre de la réaction (1), puis donner sa valeur numérique à 25 °C.

Peu avancée à température ambiante, cette réaction devient totale lors de la cuisson, le chauffage déplaçant l'équilibre dans le sens du dégazage de CO_2. Des alvéoles se forment alors au sein de la pâte qui se solidifie en une structure " aérienne " et dilatée : c'est la " levée ".

Q24. On utilise un sachet de 15 g de levure. Calculer les masses m_d de $Na_2H_2P_2O_7$ et m_b de $NaHCO_3$ contenues dans le sachet pour assurer la stœchiométrie de la réaction (1).

Q25. Quel volume de CO_2 un sachet de levure peut-il libérer sous une pression égale à 1 bar et une température égale à 170 °C si on suppose totale la réaction (1) et si on assimile le gaz à un gaz parfait ?

Il est aussi bien connu des amateurs pâtissiers que le bicarbonate de sodium seul peut être utilisé comme poudre à lever, mais qu'il donne un goût amer aux pâtisseries en raison du caractère basique de l'ion carbonate formé. La formulation combinée d'un sachet de levure en bicarbonate et en dihydrogénodiphosphate évite cet inconvénient en permettant des valeurs de pH modérément basiques. On se propose de vérifier ce point.

Le diagramme simulé **figure 8** représente le logarithme décimal des concentrations des espèces H_3O^+, OH^-, $H_2P_2O_7^{2-}$, $HP_2O_7^{3-}$ et $P_2O_7^{4-}$ en fonction du pH, dans une solution de concentration totale C_p en espèces phosphorées. La valeur numérique de C_p a été choisie pour correspondre à la situation de la question **Q27**.

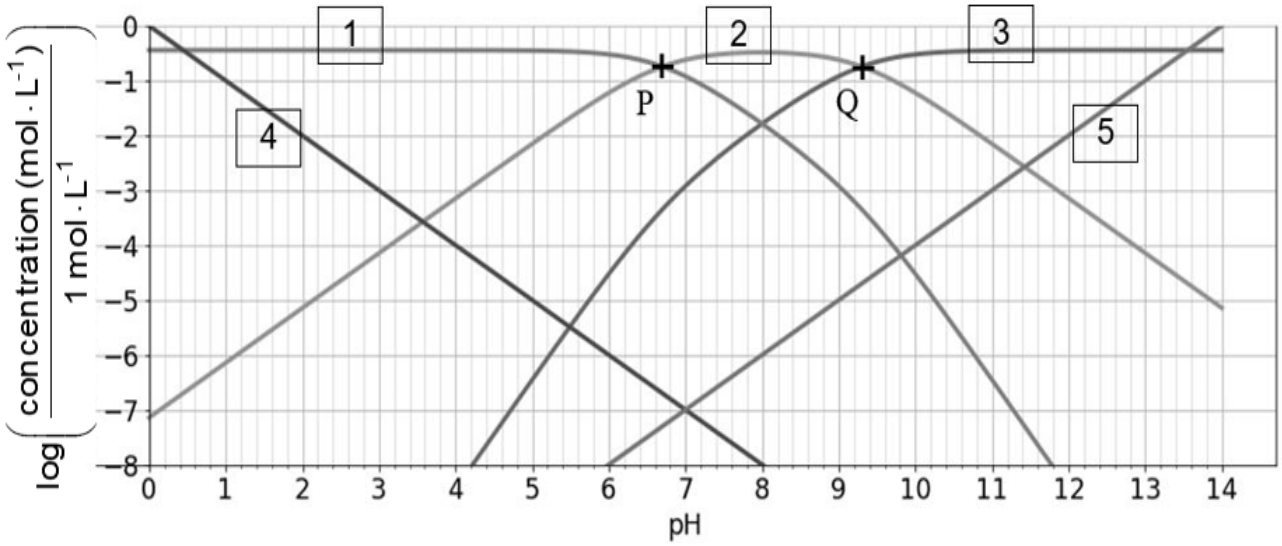


Figure 8 - Diagramme pour les espèces H_3O^+, OH^-, $H_2P_2O_7^{2-}$, $HP_2O_7^{3-}$ et $P_2O_7^{4-}$

Q26. **a)** Pour chaque numéro de courbe de la **figure 8**, attribuer l'espèce correspondante.
b) Déterminer C_p par lecture sur le diagramme.
c) Expliquer à quelles valeurs théoriques correspondent les abscisses des points P et Q.

Q27. On réalise l'expérience suivante : un sachet de 15 g de levure est dissous dans 100 mL d'eau. On chauffe pour rendre la réaction (1) totale. Après retour à température ambiante et en négligeant la quantité de CO_2 dissous restant en solution après dégazage dans l'air, trouver, par lecture en **figure 8**, le pH de la solution finale obtenue, sachant que, dans cette hypothèse, le pH est déterminé par la seule réaction d'équilibre (a) suivante :

$$2\ HP_2O_7^{3-} \rightleftarrows H_2P_2O_7^{2-} + P_2O_7^{4-} \qquad \text{(a)}$$

Partie VI - Bronzage sur les plages de la Côte d'Argent et protection solaire

Données :

Couple d'oxydoréduction	$C_6H_6O_6$ / $C_6H_8O_6$	I_2 / I^-	$S_4O_6^{2-}$ / $S_2O_3^{2-}$
Potentiel standard E° (en V)	0,13	0,54	0,08

La plage est le lieu privilégié pour le bronzage. Cependant, l'exposition aux rayons ultraviolets (UV) constitue le principal facteur des cancers de la peau. Une dose excessive de rayons UV agresse les cellules cutanées et peut provoquer des dommages irréversibles. Il est donc essentiel de se protéger, par exemple par l'application sur la peau d'une crème solaire.

Les crèmes solaires contiennent des anti-oxydants, c'est-à-dire des substances réductrices qui défendent les cellules contre les molécules instables, nommées radicaux libres, générées par l'action des rayonnements UV.

La vitamine E (ou $\alpha-$tocophérol, de formule brute $C_{29}H_{50}O_2$) et la vitamine C (ou acide ascorbique, de formule brute $C_6H_8O_6$) sont de puissants antioxydants.

On propose d'étudier le titrage iodométrique de l'acide ascorbique contenu dans une poudre (p) intervenant comme matière première dans la fabrication d'une crème solaire.

Pour ce faire, on prépare les trois solutions ci-dessous :
- une solution (a) obtenue par dissolution de 500 mg de (p) dans 100 mL d'eau ;
- une solution (i) obtenue par dissolution de 1,250 g de cristaux de diiode dans 100 mL d'eau ;
- une solution (t) obtenue par dissolution de 1,500 g de cristaux de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ dans 100 mL d'eau.

Dans un erlenmeyer, on introduit un volume $V_a = 20{,}0$ mL de solution (a). On note n_a la quantité d'acide ascorbique inconnue contenue dans ce prélèvement. On verse ensuite un volume $V_i = 30{,}0$ mL de solution (i).

L'erlenmeyer est bouché, le mélange est agité puis laissé au repos pendant 15 min.

On dose ensuite le diiode en excès par la solution (t). Le volume obtenu à l'équivalence est égal à $V_t = 19{,}4$ mL.

Q36. Calculer les concentrations en quantité de matière C_i et C_t des solutions (i) et (t) en diiode et en ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.

Q37. Écrire l'équation bilan de la réaction (supposée totale) se produisant dans l'erlenmeyer avant l'étape de dosage, puis écrire l'équation bilan de la réaction de dosage.

Q38. Exprimer n_a en fonction de C_i, V_i, C_t et de V_t.

Q39. Déterminer le degré de pureté de (p) défini par la fraction massique de (p) en acide ascorbique.